

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002255

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 010 892.7

Filing date: 06 March 2004 (06.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 May 2005 (27.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 010 892.7

Anmeldetag: 06. März 2004

Anmelder/Inhaber: Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24118 Kiel/DE

Bezeichnung: Chemisch stabiler fester Lithiumionenleiter

IPC: C 01 G 33/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. April 2005
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Fauet".

Fauet



Chemisch stabiler fester Lithiumionenleiter

Die Erfindung betrifft einen chemisch stabilen, festen Lithiumionenleiter.

5

Mobile Energiespeicher mit hohen Energiedichten (und hohen Leistungsdichten) werden für eine Vielzahl technischer Geräte benötigt, allen voran für Mobiltelefone und tragbare Computer (z.B. Notebooks). Von herausragender Bedeutung sind dabei wieder aufladbare chemische Energiespeicher, insbesondere Sekundärbatterien und Superkondensatoren.

10

Die bislang höchsten Energiedichten im Bereich 0,2 bis 0,4 Wh/cm³ werden heute kommerziell mit so genannten Lithiumionenbatterien realisiert. Diese bestehen meist aus einem flüssigen organischen Lösungsmittel (z.B. EC/DEC) mit Lithium-Salz, einer Anode aus Graphit mit interkaliertem Lithium und einer Kathode aus Lithiumkobaltoxid, wobei das Kobalt auch teilweise oder vollständig durch Nickel oder Mangan ersetzt sein kann.

15

Bekanntlich ist die Lebensdauer solcher Lithiumionenbatterien recht begrenzt, so dass sie oft noch während der Lebensdauer des zu versorgenden Gerätes ersetzt werden müssen. Zudem ist die Ersatzbeschaffung gemeinhin teuer und die Entsorgung der Altbatterien problematisch, da einige der Inhaltsstoffe nicht umweltverträglich sind.

20

Im Betrieb erweisen sich die Batterien nach dem Stand der Technik in vielen Anwendungen als nicht ausreichend leistungsfähig (z.B. Offline-Betrieb eines Notebooks max. für wenige Stunden). Für den Einsatz von Elektroden, die höhere Spannungen ermöglichen, beispielsweise 5 V oder mehr, sind die Batterien chemisch instabil; die organischen Elektrolytbestandteile beginnen sich bei Spannungen über 2,5 V zu zersetzen. Der flüssige Elektrolyt stellt ohnehin ein Sicherheitsproblem dar: neben Auslauf-, Brand- und Explosionsgefahr ist auch das Wachstum von Dendriten möglich, was zu einer hohen Selbstentladung und Erhitzung führen kann.

30

Für einige technische Zielsetzungen sind Flüssigelektrolytbatterien grundsätzlich nachteilig, weil sie stets eine Mindestdicke besitzen müssen und somit als dünne Energiespeicher, z.B. auf Chipkarten, nicht einsetzbar sind.

Auch feste Lithiumionenleiter wie etwa $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$ (LIPON) sind bekannt und im Labormaßstab in Dünnschichtbatterien verwendet worden. Allerdings besitzen diese Materialien allgemein eine deutlich geringere Lithiumleitfähigkeit als Flüssigelektrolyte. Feste Lithiumionenleiter mit den besten Ionenleitfähigkeiten sind Li_3N und $\text{Li}\text{-}\beta\text{-alumina}$. Beide Verbindungen sind sehr empfindlich gegenüber Wasser (Feuchte). Li_3N zersetzt sich schon bei einer Spannung von 0,445 V; $\text{Li}\text{-}\beta\text{-alumina}$ ist chemisch nicht stabil.

In der Arbeit von Thangadurai et al. „Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)“ (J. Am. Ceram. Soc. **86**, 437-440, 2003) wurde die Granatstruktur 10 erstmals als für die Lithiumionenleitung geeignet erkannt. Insbesondere an der Tantal-haltigen Verbindung wurde gezeigt, dass Volumen- und Korngrößenleitfähigkeit bei der Granatstruktur dazu tendieren, in vergleichbarer Größenordnung zu liegen. Die totale Leitfähigkeit liegt damit außerordentlich hoch, sogar über der von $\text{Li}\text{-}\beta\text{-alumina}$ oder von $\text{Li}_9\text{AlSiO}_8$, jedoch immer noch deutlich unter den Leitfähigkeiten von LISICON oder Li_3N .

15 Es ist die Aufgabe der Erfindung, einen Festelektrolyten, insbesondere einen festen Lithiumionenleiter, anzugeben, der eine hohe Lithiumleitfähigkeit, eine geringe elektronische Leitfähigkeit und eine hohe chemische Stabilität hinsichtlich der Lithiumaktivität aufweist.

20 Die Aufgabe wird gelöst durch einen Festelektrolyten gemäß Anspruch 1. Die Unteransprüche geben vorteilhafte Ausgestaltungen an.

Folgende Abbildungen dienen der Erläuterung der Erfindung:

25 Fig. 1 zeigt eine Einheitszelle der Kristallstruktur von $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$);

Fig. 2 zeigt die gemessene Leitfähigkeit von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ im Vergleich mit anderen festen Lithiumionenleitern.

30 Im bereits bekannten granatartigen Lithiumionenleiter nach Thangadurai et al. sind die NbO_6 bzw. TaO_6 Oktaeder von sechs Li^+ -Ionen und zwei Leerstellen umgeben. In Fig. 1 sind die Oktaeder grafisch dargestellt zusammen mit Lanthanatomen (große Kugeln) und Lithiumionen (kleine Kugeln). Die Leerstellen lassen sich ebenfalls besetzen, wenn man pro Einheitszelle ein Lanthan-Atom durch ein Erdalkalimetall, insbesondere Kalzium, Strontium oder

Barium, ersetzt und bei der Herstellung des Materials für Lithiumüberschuss sorgt. Hierdurch ist eine höhere Lithiumleitfähigkeit zu erreichen.

Bei der systematischen Untersuchung aller Materialien der Stöchiometrie $\text{Li}_6 \text{ALa}_2\text{B}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba} / \text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}$) zeigt sich, dass besonders die Tantal-haltigen Strukturen vorteilhafte Eigenschaften besitzen, insbesondere jene mit Sr oder Ba auf A-Plätzen.

Die Lithiumleitfähigkeit von $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$) liegt mit 10^{-5} S/cm bei 20°C um eine Größenordnung höher als die von LIPON. Die elektronische Leitfähigkeit ist hingegen vernachlässigbar gering. Die polykristallinen Proben zeigen keinen großen Korngrenzenwiderstand, was darauf hindeutet, dass Ladungstransport durch das Volumen den Widerstand bestimmt. Dies ist ein weiterer wesentlicher Unterschied zu vielen anderen bekannten festen Lithiumionenleitern. Da der Granat eine 3D-isotrope Struktur besitzt, ist die Lithiumleitung dann ebenfalls dreidimensional, d.h. ohne Vorzugsrichtung möglich.

Fig. 2 zeigt die gemessene Leitfähigkeit von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ im Vergleich mit verschiedenen bisher bekannten, festen Lithiumionenleitern. Das erfindungsgemäße Material besitzt sehr hohe ionische Leitfähigkeiten, die sich mit denen von $\text{Li}_{2,5}\text{P}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_4$ oder sogar Li_3N vergleichen lassen.

$\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$) erweist sich darüber hinaus überraschend als chemisch sehr stabil. Das Material zeigt insbesondere keine erkennbaren Veränderungen unter Erwärmung im Kontakt mit geschmolzenem Lithium, was es erlaubt, Elektroden selbst aus elementarem Lithium zu verwenden. Bei Temperaturen bis 350°C und Gleichspannungen bis 6 V zeigen sich keine chemischen Zersetzung, wodurch der Elektrolyt in Sekundärbatterien mit Spannungen oberhalb 5 V eingesetzt werden kann.

Beispiel: Herstellung von Pellets aus $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$)

Für die Herstellung der Proben, die den Festkörperelektrolyten bilden, wird ein Oxid der ungefähren Zusammensetzung $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) benötigt, das aus Nitraten, Nitratoxiden oder Lithiumhydroxiden durch Mahl- und Temperprozesse gewonnen wird. Das La_2O_3 wird bei 900°C vierundzwanzig Stunden getrocknet. Der Gewichtsverlust des Lithiums beim Temperiern der Proben wird durch eine Überschusseinwaage von 10 % des Lithiumsalzes aus-

geglichen. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und Ta_2O_5 können zugegeben werden, die sich beim Temperi-

in Oxide umwandeln.

Das Pulver wird in Kugelmühlen mit Zirkonoxidkugeln mehr als zwölf Stunden in 2-Propanol
5 gemahlen und sechs Stunden bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Das Reaktionsprodukt wird bei isostatischem Druck in Pellets oder andere Formstücke gepresst, bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ vierundzwanzig Stunden gesintert, und dabei werden die Proben mit dem Pulver der gleichen Zusammensetzung abgedeckt, um übermäßige Verluste des Lithiumoxids zu vermeiden. Der so entstandene Festkörper-

perelektrolyt bildet den Ausgangsstoff für Lithiumionenbatterien.

10

Für die Herstellung der Festkörperelektrolytproben ist es auch möglich, ein Oxid der Zusammensetzung $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) zu benutzen, das höchste stöchiometrische Reinheit (> 99 %) aufweist. Dieses Material ist ebenfalls chemisch stabil gegenüber Reaktionen mit reinem Lithium. Es wird ein 10 %-iger Gewichtsüberschuss von $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hinzugefügt,
15 um den Verlust von Lithium während des Temperiens, das wie oben beschrieben ausgeführt wird, auszugleichen. Der Mahlvorgang des Pulvers wird ebenfalls wie oben ausgeführt.

7

Patentansprüche

1. Fester Lithiumionenleiter, gekennzeichnet durch die stöchiometrische Zusammensetzung
 $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{B}_2\text{O}_{12}$ (A= Ca, Sr, Ba / B= Nb, Ta).
5. 2. Fester Lithiumionenleiter nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die stöchiometrische Zu-
sammensetzung $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (A=Sr, Ba).
10. 3. Fester Lithiumionenleiter nach Anspruch 1 der 2, gekennzeichnet durch eine granatartige
Kristallstruktur.
15. 4. Fester Lithiumionenleiter nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass er bei Lithium-Aktivitäten entsprechend einer Spannung bis 5 V gegenüber elementarem
Lithium stabil ist.
20. 5. Verfahren zur Herstellung eines festen Lithiumionenleiters nach einem der vorangehenden
Ansprüche gekennzeichnet durch Zugaben von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und Ta_2O_5 .
6. Verfahren zur Herstellung eines festen Lithiumionenleiters nach einem der vorangehenden
Ansprüche gekennzeichnet durch Zugabe von $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
7. Verfahren zur Herstellung eines festen Lithiumionenleiters nach einem der vorangehenden
Ansprüche gekennzeichnet durch Mahlen in 2-Propanol mit Zirkonoxid-Kugelmühlen.



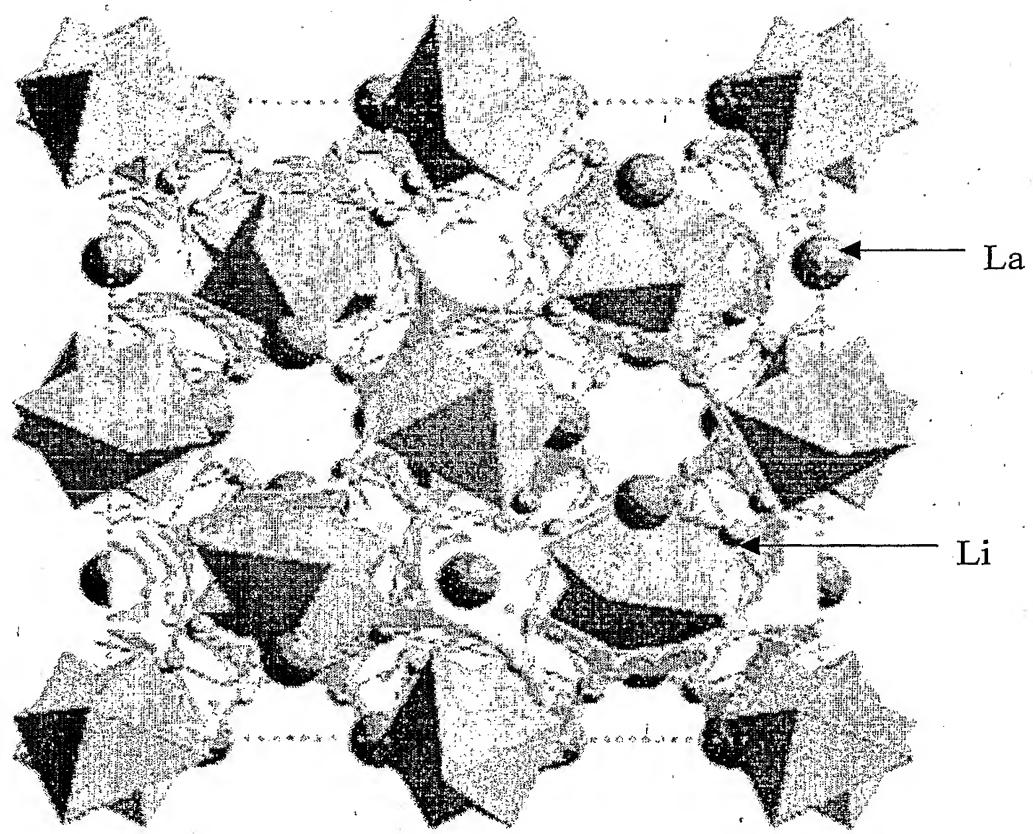
Zusammenfassung

Fester Lithiumionenleiter mit der stöchiometrischen Zusammensetzung

$\text{Li}_6\text{Al}_a\text{B}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba} / \text{B} = \text{Nb, Ta}$)

5 oder

$\text{Li}_6\text{Al}_a\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Sr, Ba}$).



5

Fig. 1

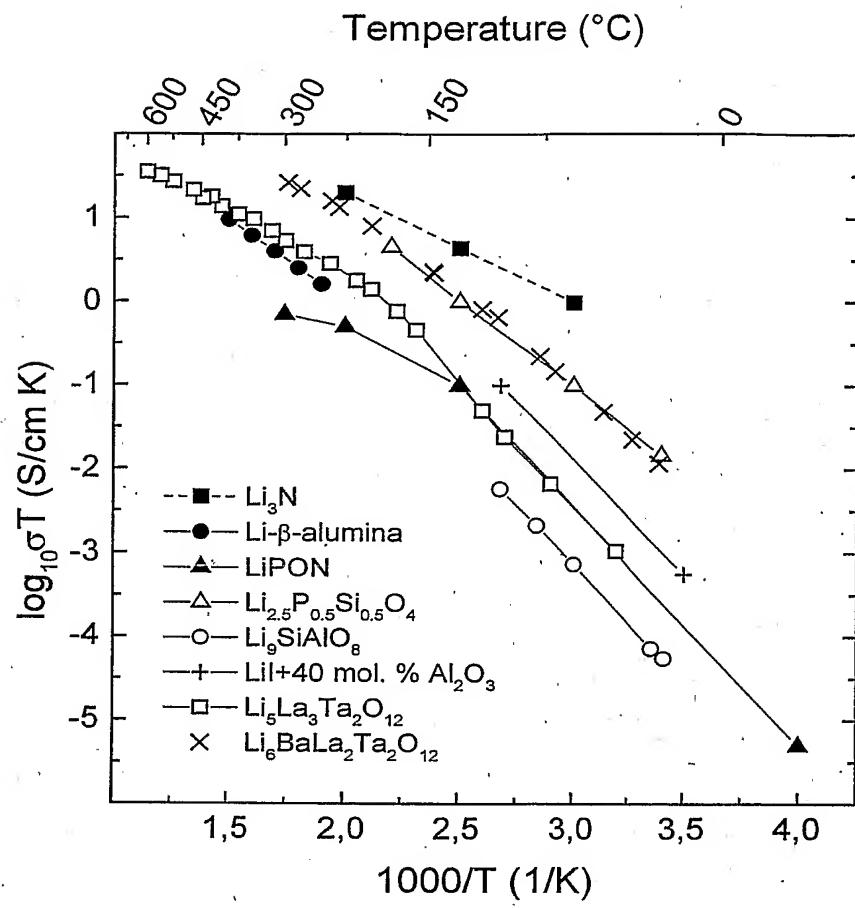


Fig. 2